

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①⑪ N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 774 380

②① N° d'enregistrement national :

98 01164

⑤① Int Cl⁶ : C 08 B 11/12

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 02.02.98.

③③ Priorité :

⑦① Demandeur(s) : SAINT LOUIS SUCRE SA Societe
anonyme — FR.

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 06.08.99 Bulletin 99/31.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦② Inventeur(s) : EXCOFFIER GERARD, VIGNON
MICHEL R, BENCHIMOL JOEL, VINCENT ISABELLE,
HANNUKSELA TEA et CHAUVÉ VALERIE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CABINET BONNET THIRION.

⑤④ CELLULOSE DE PARENCHYME SUBSTITUEE PAR DES GROUPEMENTS CARBOXYALKYLE.

⑤⑦ Cellulose de parenchyme au moins en partie microfi-
brillée, constituée de cellulose I, caractérisée en ce qu'elle
est substituée par des groupements carboxyalkyle sous for-
me acide ou sous forme de carboxylate avec un degré de
substitution inférieur ou égal à 0,7, plus précisément allant
de 0,01 à 0,7.

La cellulose de l'invention peut être facilement remise en
suspension tout en conduisant à des suspensions stables
après avoir été déshydratée. Elle conserve sensiblement
ses propriétés rhéologiques une fois remise en suspension
après déshydratation.

FR 2 774 380 - A1



"Cellulose de parenchyme substituée par des groupements carboxyalkyle"

La présente invention concerne une cellulose de parenchyme substituée par des groupements carboxyalkyle. L'invention se rapporte plus particulièrement à une cellulose de parenchyme faiblement substituée par des groupements carboxyalkyle.

La cellulose est un produit de grande importance industrielle qui trouve de nombreuses applications. On peut citer parmi celles-ci:

- les applications alimentaires, comme épaississant, pour la stabilisation de dispersions, d'émulsions et de suspensions, pour des denrées à faible pouvoir calorique, pour des denrées à faible proportion de graisse ou de cholestérol, etc.;
- les applications industrielles, dans les peintures, le papier, le textile, l'agriculture, les cosmétiques, etc.;
- les applications pharmaceutiques, comme excipient de médicament, agent de contrôle du relargage, support de pommades ou de crèmes, agent de transit intestinal, etc.

Les celluloses connues jusqu'à présent présentent toutes des inconvénients.

Le WO 93/11182 de Weyerhaeuser décrit une cellulose bactérienne ayant une structure réticulée. Outre le fait qu'elle est très onéreuse, une telle cellulose bactérienne peut occasionner des problèmes de contamination dans des applications alimentaires.

Le FR-A-2 472 628 de ITT INDUSTRIES INCORPORATED décrit une cellulose microfibrillée, constituée essentiellement de parois secondaires, obtenue à partir de pâte de bois. Une telle cellulose ne peut être remise facilement en suspension une fois déshydratée. Ceci occasionne d'importants problèmes de stockage et de transport en raison du fait que les suspensions ont une teneur maximale en cellulose d'environ 4 %.

Essayant de pallier cet inconvénient, l'EP 120 471 de ITT INDUSTRIES décrit une cellulose microfibrillée à parois secondaires (car obtenue à partir de pâte de bois), redispersable, séchée, caractérisée par la présence d'un additif empêchant la formation de liaisons hydrogène entre les fibrilles de cellulose. La quantité d'additif est considérable puisqu'elle représente au moins 50 % en poids par rapport à la cellulose et de préférence au moins la même quantité que celle-ci. L'additif est par exemple un composé polyhydroxylé tel un sucre comportant de 5 à 6 atomes de carbone ou un glycol, un borate ou un phosphate alcalin, un solvant aprotique, une amine ou un composé d'ammonium quaternaire. Outre le fait que l'appellation de

"cellulose" est impropre pour désigner un produit qui n'est constitué de cellulose que pour au plus la moitié, une telle "cellulose" est d'un coût élevé et ne convient pas pour toutes les applications. De plus, sans ajout d'additif, cette cellulose ne récupère, après séchage, que 2 à 20 % au maximum de sa viscosité initiale. Le
5 maintien de la valeur de la viscosité exige la présence d'un additif en quantité pondérale sensiblement égale à celle de la cellulose.

 L'EP-A-0 102 829 de Weibel décrit un procédé pour isoler simultanément les constituants cellulosiques et hémicellulosiques de la pulpe de betterave sucrière. Mais, de même que pour le FR-A-2 472 628 précité, la cellulose de parenchyme
10 obtenue ne peut, une fois déshydratée, être remise facilement en suspension, occasionnant les mêmes problèmes de stockage et de transport.

 Un objet de la présente invention est de fournir une cellulose de parenchyme pouvant être remise en suspension - et conduire à des suspensions stables - après avoir été déshydratée sans ajout d'un additif.

15 Un objet de l'invention est encore de fournir une cellulose de parenchyme qui récupère, après séchage, la quasi totalité de sa viscosité initiale et ceci sans ajout d'additif.

 Plus généralement, un objet de la présente invention est de fournir une cellulose de parenchyme qui, une fois remise en suspension après déshydratation,
20 conserve sensiblement ses propriétés rhéologiques.

 La présente invention répond aux objets ci-dessus et fournit une cellulose de parenchyme au moins en partie microfibrillée, constituée de cellulose I, caractérisée en ce qu'elle est substituée par des groupements carboxyalkyle sous forme acide ou sous forme de carboxylate avec un degré de substitution inférieur ou égal à 0,7.

25 Plus précisément, le degré de substitution de la cellulose de la présente invention est en général d'environ 0,01 à 0,7.

 Le degré de substitution est de préférence inférieur ou égal à 0,5, mieux encore, inférieur ou égal à 0,3 et, de façon encore plus préférée, compris entre 0,1 et 0,2.

30 Il faut cependant noter que les celluloses ayant un degré de substitution inférieur à 0,1, plus précisément, entre 0,01 et 0,1, sont aussi dans le cadre de l'invention et que celles-ci peuvent également présenter un intérêt.

 Le degré de substitution sera adapté par l'homme de l'art aux applications envisagées de la cellulose.

Le carboxylate est de préférence choisi parmi les carboxylates de métal alcalin, d'ammonium et de métal alcalino terreux. Parmi ces derniers, on préférera le sodium et le potassium, le sodium étant le meilleur choix.

Le groupement carboxyalkyle est de préférence le groupement
5 carboxyméthyle.

La cellulose substituée de la présente invention peut contenir des parois primaires, de préférence au moins environ 80 %.

La cellulose substituée de la présente invention peut contenir en outre un
10 acide choisi parmi les acides carboxyliques tels les acides uroniques, de préférence, l'acide galacturonique.

Avantageusement, la cellulose substituée de la présente invention possède une cristallinité inférieure ou égale à environ 50 % et elle comprend des microfibrilles ayant une section comprise entre environ 2 et 4 nm.

La présente invention fournit également un procédé de préparation de la
15 cellulose substituée ci-dessus à partir de cellulose hydratée et de réactifs, caractérisée en ce que l'on effectue les étapes suivantes :

a) addition à ladite cellulose hydratée d'un agent gonflant de la cellulose et solvant des réactifs,

b) échange au moins partiel de l'eau contenue dans ladite cellulose hydratée
20 contre ledit agent gonflant,

c) addition d'un dérivé halogéné d'acide carboxylique en quantité appropriée pour obtenir le degré de substitution recherché,

d) addition d'une base en excès stoechiométrique par rapport audit dérivé halogéné d'acide carboxylique de telle sorte que la réaction de transformation de la
25 cellulose I en cellulose II ne se produise pas,

e) séparation de la cellulose substituée obtenue,

f) dans le cas où la cellulose hydratée de départ n'est pas microfibrillée, homogénéisation de la suspension de cellulose substituée obtenue à l'étape e) par mixage suivi de passage de la suspension à travers un orifice de petit diamètre,
30 soumettant la suspension à une chute de pression d'au moins 20 MPa et à une action de cisaillement à vitesse élevée suivie d'un impact de décélération à vitesse élevée,

g) séparation de la cellulose substituée recherchée.

L'agent gonflant de la cellulose et solvant des réactifs est avantageusement choisi parmi les alcools à faible poids moléculaire, de préférence, l'isopropanol.

35 Le dérivé halogéné d'acide carboxylique est de préférence un dérivé chloré.

La base est de préférence choisie parmi la soude et la potasse.

L'acide carboxylique est avantageusement l'acide acétique.

La réaction peut être effectuée depuis la température ambiante jusqu'au reflux de l'agent gonflant (qui est, de préférence, un alcool). Pour accélérer la
5 réaction, on pourra effectuer un chauffage, par exemple au reflux de l'agent gonflant, au cours de l'étape d).

Selon un mode de réalisation préféré, on effectuera la réaction d) dans un alcool au reflux de ce dernier.

Entre les étapes d) et e), on pourra stopper la réaction, par exemple par
10 refroidissement.

Le rapport molaire soude:dérivé halogéné d'acide carboxylique est avantageusement compris entre 1,3 et 1,5.

Pour le procédé de la présente invention, on peut partir d'une cellulose microfibrillée ou non. Il faut noter que l'étape d'homogénéisation f) est plus aisée
15 sur la cellulose substituée de la présente invention que sur une cellulose non substituée. On partira donc de préférence d'une cellulose non microfibrillée.

La cellulose issue du procédé selon l'invention ou après une étape de concentration peut être séchée (à environ 85 % de matières sèches) par évaporation, déshydratation, séchage par atomisation, séchage sur cylindres, lyophilisation ou
20 méthode du point critique, ou tout autre procédé permettant d'obtenir le produit à l'état sec.

Contrairement au brevet ITT INDUSTRIES EP 120 471 où, sans ajout d'additif, la structure microfibrillée ne récupère après séchage qu'au plus 2 % à 20 % au maximum de sa viscosité initiale (page 4, lignes 38-42), la cellulose de la
25 présente invention récupère sans ajout d'additif la quasi totalité de sa viscosité initiale après séchage.

La cellulose de la présente invention présente en outre des propriétés filmogènes intéressantes.

La présente invention sera décrite plus en détail dans les exemples non
30 limitatifs ci-après.

Exemple 1

La cellulose de parenchyme est purifiée selon l'Exemple 1 de la demande n° 2 730 252. On a alors une suspension aqueuse de cellules purifiées. L'eau du matériau ainsi obtenu est éliminée en partie par filtration. Le gâteau ainsi obtenu est
35 remis en suspension dans de l'isopropanol puis filtré de façon à éliminer le solvant.

Cette dernière opération est répétée deux fois de façon à échanger l'eau par de l'isopropanol. (La teneur en matière sèche du gâteau est déterminée par élimination du solvant.)

5 La cellulose est remise en suspension dans 60 ml d'isopropanol par gramme de cellulose sèche.

La suspension placée dans un réacteur équipé d'un réfrigérant à reflux est agitée mécaniquement, et la quantité désirée de monochloroacétate de sodium est ajoutée, dans le présent Exemple 0,42 mole par mole de motif anhydroglucose.

10 Le réacteur est chauffé par un bain maintenu à une température telle que l'isopropanol soit porté au reflux.

Un quart de la quantité désirée d'hydroxyde de sodium, dans le présent Exemple 1 au total 0,59 mole par mole de motif anhydroglucose, est ajouté, et l'agitation est poursuivie pendant 0,5 heure.

15 Le reste de l'hydroxyde de sodium est ajouté toutes les 0,5 heure en trois portions égales.

Après la dernière addition, la réaction est poursuivie pendant une heure dans les mêmes conditions, en sorte que la durée totale de réaction soit de 2,5 heures.

La réaction est refroidie par un bain d'eau glacée.

20 La suspension est dialysée contre l'eau courante, puis l'eau distillée.

La suspension de cellulose dans l'eau est concentrée par évaporation jusqu'à environ 90 ml, puis diluée par quatre volumes de méthanol.

Cette suspension est filtrée, et le gâteau est redispersé dans un mélange éthanol-eau (4:1, vol/vol), puis centrifugé; cette opération est répétée deux fois.

25 Le gâteau est redispersé dans l'eau, le méthanol résiduel et une partie de l'eau sont évaporés sous vide jusqu'à la teneur en matière sèche désirée, habituellement 5-15 %, pour obtenir la cellulose partiellement carboxyméthylée "jamais séchée".

30 Alternativement, le méthanol est évaporé et la suspension aqueuse restante est lyophilisée pour obtenir la cellulose "séchée". La lyophilisation est également utilisée pour déterminer la teneur en matière sèche.

Un échantillon de cellulose partiellement substituée, habituellement 0,2 g de cellulose sèche, est dosé pour la teneur en groupes acides par conductimétrie à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique 0,1 M.

Le degré de substitution (DS) est déterminé à l'aide de la formule

$$DS = 0,162A/(1-0,08A)$$

dans laquelle A est la quantité de H⁺ en mmoles nécessaire pour neutraliser 1 g de carboxyméthylcellulose sous forme sel de sodium.

- 5 Dans le présent Exemple 1, le degré de substitution (DS) trouvé est de l'ordre de 0,15-0,17.

Le gâteau ainsi obtenu correspond à des suspensions de cellules dans lesquelles les parois végétales ont été gonflées au cours du traitement. Une observation au microscope électronique à transmission montre que l'on a un réseau
10 de microfibrilles de cellulose partiellement séparées. Ces microfibrilles de cellulose sont partiellement substituées en surface, cependant ces microfibrilles ont toujours un coeur cristallin constitué majoritairement de cellulose I. Le gâteau peut être utilisé tel quel, humide ou déshydraté. Il peut également être remis en suspension dans l'eau et cette suspension peut être passée dans un homogénéisateur Gaulin à
15 40 MPa. On constate alors que le nombre de passages dans le Gaulin nécessaire pour avoir une bonne dispersion des microfibrilles, dans les mêmes conditions opératoires que celles décrites dans l'Exemple 12 de la demande n° 2 730 252, est beaucoup plus court.

On obtient dans ces conditions une suspension de microfibrilles de cellulose
20 qui peut être utilisée en l'état ou déshydratée. On constate que ce matériau une fois déshydraté se remet plus facilement en suspension que le matériau correspondant non substitué. On constate que les propriétés rhéologiques de ces suspensions sont presque équivalentes aux propriétés rhéologiques du matériau correspondant jamais séché obtenu dans la demande n° 2 730 252.

25 Exemple 2

La cellulose de parenchyme est purifiée selon l'Exemple 1 de la demande n° 2 730 252, et homogénéisée selon l'Exemple 12 de celle-ci.

L'eau du matériau obtenu est éliminée en partie par centrifugation et élimination du sumageant; le culot est dilué par de l'isopropanol, remis en
30 suspension par agitation; la suspension est centrifugée et le sumageant éliminé; ces deux dernières opérations sont répétées deux fois. (La teneur du culot en matière sèche est déterminée par élimination du solvant).

La cellulose est remise en suspension dans 60 ml d'isopropanol par gramme de cellulose sèche.

La suspension placée dans un réacteur équipé d'un réfrigérant à reflux est agitée mécaniquement, et la quantité désirée de monochloroacétate de sodium, qui est dans le présent Exemple 2 de 0,42 mole par mole de motif anhydroglucose, est ajoutée.

5 Le réacteur est chauffé par un bain maintenu à une température telle que l'isopropanol soit porté au reflux.

Un quart de la quantité désirée d'hydroxyde de sodium, dans le présent exemple au total 0,59 mole par mole de motif anhydroglucose, est ajouté, et l'agitation est poursuivie pendant 0,5 heure.

10 Le reste de l'hydroxyde de sodium est ajouté toutes les 0,5 heure en trois portions égales.

Après la dernière addition, la réaction est poursuivie pendant une heure dans les mêmes conditions, en sorte que la durée totale de réaction est de 2,5 heures.

15 La réaction est refroidie par un bain d'eau glacée.

La suspension est dialysée contre l'eau courante, puis l'eau distillée.

La suspension de cellulose dans l'eau est concentrée par évaporation jusqu'à environ 90 ml, puis diluée par quatre volumes de méthanol.

20 Cette suspension est centrifugée, et le culot redispersé dans un mélange éthanol-eau (4:1, vol/vol), puis centrifugé; cette opération est répétée deux fois.

Le culot est redispersé dans l'eau, le méthanol résiduel et une partie de l'eau sont évaporés sous vide jusqu'à la teneur en matière sèche désirée, habituellement 5-15 %, pour obtenir la cellulose partiellement carboxyméthylée "jamais séchée".

25 Alternativement, le méthanol est évaporé et la suspension aqueuse restante est lyophilisée pour obtenir la cellulose "séchée". La lyophilisation peut également être utilisée pour déterminer la teneur en matière sèche.

Un échantillon de cellulose partiellement substituée, habituellement 0,2 g de cellulose sèche, est dosé pour la teneur en groupe acides par conductimétrie à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique 0,1 M.

30 Le degré de substitution (DS) est déterminé à l'aide de la formule

$$DS = 0,162A/(1-0,08A)$$

dans laquelle A est la quantité de H⁺ en mmoles nécessaire pour neutraliser 1 g de carboxyméthylcellulose sous forme sel de sodium.

35 Dans le présent Exemple 2, le degré de substitution (DS) ainsi mesuré est de 0,17.

Dans cet Exemple, on obtient des microfibrilles de cellulose partiellement substituée en surface, cependant ces microfibrilles ont toujours un coeur cristallin constitué majoritairement de cellulose I. Ces suspensions de microfibrilles peuvent être utilisées en l'état ou déshydratées. On constate que ce matériau une fois

5 déshydraté se remet plus facilement en suspension que le matériau correspondant non substitué. On constate que les propriétés rhéologiques de ces suspensions sont presque équivalentes aux propriétés rhéologiques du matériau correspondant jamais séché obtenu dans la demande n° 2 730 252.

En général, l'échantillon de microfibrilles de cellulose faiblement substitué

10 est concentré à un taux de matières sèches supérieur à 35 % par passage dans un filtre presse type Larox et Choquet.

Revendications

1. Cellulose de parenchyme au moins en partie microfibrillée, constituée de cellulose I, caractérisée en ce qu'elle est substituée par des groupements carboxyalkyle sous forme acide ou sous forme de carboxylate avec un degré de substitution inférieur ou égal à 0,7.
- 5 2. Cellulose substituée selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle est substituée avec un degré de substitution allant de 0,01 à 0,7.
3. Cellulose substituée selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce qu'elle est substituée avec un degré de substitution inférieur ou égal à 0,5.
4. Cellulose substituée selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en
10 ce qu'elle est substituée avec un degré de substitution inférieur ou égal à 0,3.
5. Cellulose substituée selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce qu'elle est substituée avec un degré de substitution compris entre 0,1 et 0,2.
6. Cellulose substituée selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le carboxylate est choisi parmi les carboxylates de métal
15 alcalin, d'ammonium et de métal alcalino terreux.
7. Cellulose substituée selon la revendication 6, caractérisée en ce que le métal alcalin est choisi parmi le sodium et le potassium.
8. Cellulose substituée selon la revendication 7, caractérisée en ce que le
20 métal alcalin est le sodium.
9. Cellulose substituée selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que le groupement carboxyalkyle est le groupement carboxyméthyle.
10. Cellulose substituée selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce qu'elle contient au moins environ 80 % de parois primaires.
- 25 11. Cellulose substituée selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce qu'elle contient en outre un acide choisi parmi les acides carboxyliques.
12. Cellulose substituée selon la revendication 11, caractérisée en ce que l'acide carboxylique est un acide uronique.
- 30 13. Cellulose substituée selon la revendication 12, caractérisée en ce que l'acide uronique est l'acide galacturonique.
14. Cellulose substituée selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée en ce qu'elle possède une cristallinité inférieure ou égale à environ 50 %.

15. Cellulose substituée selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée en ce qu'elle comprend des microfibrilles ayant une section comprise entre environ 2 et 4 nm.

5 16. Procédé de préparation de cellulose substituée selon l'une des revendications 1 et 2, à partir de cellulose hydratée et de réactifs, caractérisé en ce que l'on effectue les étapes suivantes :

a) addition à ladite cellulose hydratée d'un agent gonflant de la cellulose et solvant des réactifs,

10 b) échange au moins partiel de l'eau contenue dans ladite cellulose hydratée contre ledit agent gonflant,

c) addition d'un dérivé halogéné d'acide carboxylique en quantité appropriée pour obtenir le degré de substitution recherché,

15 d) addition d'une base en excès stoechiométrique par rapport audit dérivé halogéné d'acide carboxylique de telle sorte que la réaction de transformation de la cellulose I en cellulose II ne se produise pas,

e) séparation de la cellulose substituée obtenue,

20 f) dans le cas où la cellulose hydratée de départ n'est pas microfibrillée, homogénéisation de la suspension de cellulose substituée obtenue à l'étape e) par mixage suivi de passage de la suspension à travers un orifice de petit diamètre, soumettant la suspension à une chute de pression d'au moins 20 MPa et à une action de cisaillement à vitesse élevée suivie d'un impact de décélération à vitesse élevée,

g) séparation de la cellulose substituée recherchée.

25 17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'agent gonflant de la cellulose et solvant des réactifs est choisi parmi les alcools à faible poids moléculaire.

18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que l'alcool est l'isopropanol.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 18, caractérisé en ce que le dérivé halogéné d'acide carboxylique est un dérivé chloré.

30 20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 18 de préparation de cellulose substituée selon la revendication 7, caractérisé en ce que la base est choisie parmi la soude et la potasse.

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 18 de préparation de cellulose substituée selon la revendication 9, caractérisé en ce
35 que l'acide carboxylique est l'acide acétique.

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 21, caractérisé en ce que l'on effectue un chauffage au cours de l'étape d).
23. Procédé selon la revendication 22, caractérisé en ce que le chauffage est effectué au reflux de l'agent gonflant.
- 5 24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 23, caractérisé en ce que, entre les étapes d) et e), on stoppe la réaction.
25. Procédé selon la revendication 24, caractérisé en ce que l'on stoppe la réaction par refroidissement.
- 10 26. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 25, caractérisé en ce que le rapport molaire soude:dérivé halogéné d'acide carboxylique est compris entre 1,3 et 1,5.

2774380

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 553992
FR 9801164

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	GB 2 284 421 A (COURTAULDS PLC) 7 juin 1995 * page 2, ligne 27 - ligne 28 * * page 7, ligne 4 - ligne 18 * * revendications *	1-10, 14
A,D	FR 2 730 252 A (GENERALE SUCRIERE SOCIETE ANONYME) 9 août 1996 * abrégé; revendications *	1, 10-15
A,D	EP 0 120 471 A (DEUTSCHE ITT INDUSTRIES GMBH) 3 octobre 1984 * page 5, ligne 1 - ligne 4 * * revendications 1,2 *	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C08B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
28 octobre 1998		Mazet, J-F
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1

EPO FORM 1503 03.92 (P04C13)

THIS PAGE BLANK (USPTO)